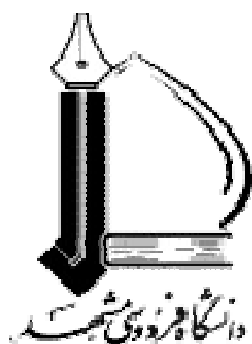


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

جداسازی هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان توسط غشاهای نانو کامپوزیت پلی یورتان- زئولیت

پایان‌نامه کارشناسی ارشد پدیده‌های انتقال

ایمان طیرونی

اساتید راهنما

دکتر مجید پاکیزه

دکتر مرتضی صادقی

۱۳۹۱



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (پدیده‌های انتقال) ایمان طیرونی

تحت عنوان

جداسازی هیدروکربن‌های سنگین تر از متان توسط غشاهای نانو کامپوزیت پلی یورتان - زئولیت

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|--------------------------|--|
| دکتر مجید پاکیزه | ۱- استاد راهنمای اول پایان نامه |
| دکتر مرتضی صادقی | ۲- استاد راهنمای دوم پایان نامه |
| دکتر مهدی پورافشاری چنار | ۳- استاد داور اول |
| دکتر سید محمود موسوی | ۴- استاد داور دوم و نماینده تحصیلات تکمیلی |

دکتر مهدی پورافشاری چنار

مدیر گروه مهندسی شیمی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. با سپاس بیکران بر همدلی و همراهی و همگامی مادر دلسوز و پدر مهربانم که سجده‌ی ایثارشان گل محبت را در وجودم پروراند و دامن گهربارشان لحظه‌های مهربانی را به من آموخت.

و با تقدیر و تشکر شایسته از اساتید ارجمند و بزرگوایم، آقای دکتر مجید پاکیزه و آقای دکتر مرتضی صادقی که با نکته‌های دلاویز و گفته‌های بلند، صحیفه‌های سخن را علم پرور نمودند و همواره راهنما و راه‌گشای اینجانب در اتمام و اکمال پایان‌نامه بوده است. از اساتید گرامی جناب آقای دکتر مهدی پور افشاری چنار و جناب آقای دکتر سید محمود موسوی که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل نمودند صمیمانه سپاسگذارم.

گردد خوارم از پیرمغان عرب مکن شیخ ما گفت که در صومعه همت زود

از خواهر عزیزم که در دوران تحصیل همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. دوستان بسیاری در انجام این پژوهش مرا یاری نموده‌اند که به رسم ادب لازم میدانم در ابتدا از آقای مهدی طلاکش تشکر نمایم. همچنین از همراهان صمیمیم آقایان محمد داوود آقایی، فواد راجی، حسین بوجاری، همت شیروانی، میلاد خوشکام، میلاد عدلو، وحید مظفری، محمد محمدی باغ‌مولایی، محمد محمودی، خانم آذری و خانم طاهری که هر کدام به نحوی در این راه مرا همراهی کردند صمیمانه تشکر نمایم.

تعهد نامه

اینجانب ایمان طیرونی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده ی پایان نامه: جداسازی هیدروکربن‌های سنگین تر از متان توسط غشاهای نانو کامپوزیت پلی یورتان ژئولیت، تحت راهنمایی آقای **دکتر مجید پاکیزه** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از این نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد» و یا «Ferdowsi University of Mashhad» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شده است.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.
- متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه‌های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تقدیرم به

همه هستم

دو عشق بود تا نماند که م

پدر و مادر م

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست اشکال.....	یازده
فهرست جداول.....	دوازده
چکیده.....	سیزده
۱- فصل اول.....	۱
۱-۱ عملیات جداسازی.....	۱
۲-۱ مکانیزم جداسازی.....	۱
۳-۱ جداسازی گاز.....	۲
۴-۱ تعریف غشا.....	۳
۵-۱ انتخاب پلیمر مناسب.....	۴
۶-۱ پلیمر انتخاب شده.....	۶
۷-۱ غشاهای زمینه مختلط.....	۶
۸-۱ پیکر بندی پایان نامه.....	۶
۲- فصل دوم.....	۷
۱-۲ گاز طبیعی.....	۷
۱-۲-۱ پیشینه تاریخی.....	۷
۲-۱-۲ گاز طبیعی چیست.....	۸
۳-۱-۲ ذخایر گاز طبیعی.....	۹
۴-۱-۲ خواص گاز طبیعی.....	۹
۲-۲ دلایل جداسازی هیدرو کربنهای سنگیتر از متان.....	۱۰
۳-۲ غشا و فرآیندهای غشایی جداسازی گاز.....	۱۰
۳-۲-۱ تاریخچه.....	۱۰
۳-۲-۲ بازار غشا.....	۱۱

۱۲۳-۲ انواع غشا.....
۱۳۳-۲ جنس غشا.....
۱۳۳-۲ ساختار غشا پلیمری.....
۱۴۳-۲ غشاهای جداسازی گاز.....
۱۶۳-۲ مکانیسم انتقال در غشا.....
۱۷۳-۲ عوامل موثر بر سازوکار انتقال از میان غشاهای پلیمری.....
۱۹۴-۲ انتقال از میان غشاهای جداسازی گاز.....
۲۰۲-۵ انتخاب غشای لاستیکی یا شیشه‌ای برای جداسازی هیدروکربنها.....
۲۲۲-۶ غشاهای ماتریسی مخلوط.....
۲۴۲-۷ غشاهای ژئولیتی.....
۲۵۲-۸ آشنایی با پلیورتان.....
۲۸۲-۹ ژئولیتها.....
۳۱۲-۱۰ مروری بر پژوهشهای انجام شده.....
۳۱۲-۱۰-۱ جداسازی گاز با غشاهای پلی یورتان.....
۴۰۲-۱۰-۲ جداسازی هیدروکربنها با عملیات غشایی.....
۴۶۲-۱۰-۳ جداسازی گاز با غشاهای زمینه مختلط.....
۵۱۳- فصل سوم.....
۵۱۳-۱ مواد مورد استفاده در سنتز پلی یورتان.....
۵۲۳-۲ حلالها.....
۵۲۳-۳ گازهای مورد استفاده.....
۵۳۳-۴ ذرات ژئولیت.....
۵۳۳-۵ تجهیزات و واکنش سنتز پلی یورتان.....
۵۵۳-۶ ساخت غشاها.....
۵۵۳-۶-۱ ساخت غشاهای چگال پلیورتان خالص.....
۵۶۳-۶-۲ ساخت غشاهای زمینه مختلط پلیورتان/ژئولیت.....
۵۶۳-۷ آزمون عبور دهی گازهای خالص.....
۵۸۳-۸ آزمونهای مشخصه‌یابی نمونه‌ها.....

۵۸.....	۳-۸-۳ طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز.....
۵۸.....	۳-۸-۴ آزمون پراکنش پرتو ایکس (XRD).....
۵۸.....	۳-۸-۵ تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۵۹.....	۳-۸-۶ آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA).....
۶۰.....	۴- فصل چهارم
۶۰.....	۴-۱۱ ارزیابی غشاهای خالص و زمینه مختلط پلی یورتان-زئولیت.....
۶۱.....	۴-۲ مطالعه طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز (FTIR).....
۶۱.....	۴-۲-۱ نتایج طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز نمونههای خالص.....
۶۴.....	۴-۲-۲ نتایج طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز با حضور زئولیت.....
۶۶.....	۴-۳ نتایج طیف پراکنش پرتو ایکس (XRD).....
۶۹.....	۴-۴ نتایج آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA).....
۷۲.....	۴-۵ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۷۴.....	۴-۶ تراوایی گازهای خالص از میان غشای پلی یورتانی.....
۷۴.....	۴-۶-۳ تعیین فشار آزمون عبور دهی گاز.....
۷۷.....	۴-۷ انتخاب ساختار بهتر برای غشای پلی یورتانی.....
۷۸.....	۴-۸ ارزیابی غشاهای زمینه مختلط پلی یورتان/زئولیت.....
۷۸.....	۴-۹ غشاهای زمینه مختلط بر پایه پلیمر PU2.....
۷۸.....	۴-۹-۱ تاثیر زئولیت 4A.....
۸۰.....	۴-۹-۲ تاثیر زئولیت ZSM-5.....
۸۲.....	۴-۱۰ غشاهای زمینه مختلط بر پایه پلیمر PU1.....
۸۲.....	۴-۱۰-۱ بررسی تاثیر افزودن زئولیت ZSM-5 و 4A.....
۸۴.....	۵- فصل پنجم
۸۴.....	۵-۱ خلاصه نتایج.....
۸۵.....	۵-۲ پیشنهادات.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. فرآیند عمومی جداسازی ۲
- شکل ۲-۱. طبقه بندی غشاها بر حسب بافت ۱۲
- شکل ۲-۲. ساختارهای مختلف غشا، الف-همگن، ب- نامتقارن، ج- مرکب ۱۲
- شکل ۲-۳. مکانیسم عبور هیدروژن از غشا فلزی ۱۳
- شکل ۲-۴. مراحل مختلف سازوکار انحلال- نفوذ ۱۷
- شکل ۲-۵. اندازه و میعان پذیری اجزاء اصلی تشکیل دهنده گاز ۲۱
- شکل ۲-۶. انواع مختلف غشاهای نانو کامپوزیت، ۲۳
- شکل ۲-۷. حالت‌های مختلف قرار گرفتن ذرات در ماتریس پلیمری ۲۳
- شکل ۲-۸. غشا زنولیتی (Mixed Matrix Membrane) ۲۵
- شکل ۲-۹. روش تهیه غشا زنولیتی ۲۵
- شکل ۲-۱۰. واحدهای اساسی در کو پلیمر یورتان ۲۶
- شکل ۲-۱۱. تراوایی گازهای CO_2 ، O_2 ، CH_4 ، N_2 از میان غشاهای PUI ۳۴
- شکل ۲-۱۲. گزینش پذیری CO_2/N_2 ، CO_2/CH_4 و O_2/N_2 از میان غشاهای PUI ۳۵
- شکل ۲-۱۳. تغییرات تراوایی CO_2 با افزایش درصد ۳۶
- شکل ۲-۱۴. نمودار آزمون گرماسنج روبشی دیفرانسیلی ۴۴
- شکل ۲-۱۵. تأثیر فشار بر روی میزان تراوش پذیری ۴۵
- شکل ۲-۱۶. نتایج طیف پراکنش اشعه ایکس زاویه باز ۴۸
- شکل ۲-۱۷. تأثیر افزایش دما بر روی میزان تراوش پذیری ۴۸
- شکل ۳-۱. نمایی از سامانه مورد استفاده در سنتز پلی یورتان ۵۵
- شکل ۳-۲. سنتز پلی یورتان از طریق واکنش دو مرحله‌ای ۵۵
- شکل ۳-۳. منحنی نتایج عبور دهی گاز طبق روش زمان تأخیر ۵۸

- شکل ۳-۴. دستگاه SEM مورد استفاده ۶۰
- شکل ۴-۱. طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز نمونه‌های PU1 و PU2 ۶۳
- شکل ۴-۲. طیف سنجی انتقال فوریه زیر قرمز نمونه‌های PU1 و PU2 ۶۳
- شکل ۴-۳. نتایج طیف انتقال فوریه زیر قرمز با حضور زئولیت ۶۶
- شکل ۴-۴. نتایج طیف انتقال فوریه زیر قرمز با حضور زئولیت ۶۶
- شکل ۴-۵. طیف پراکنش پرتو ایکس نمونه‌های خالص ۶۸
- شکل ۴-۶. نتایج پراکنش پرتو ایکس با حضور زئولیت ۶۹
- شکل ۴-۷. نتایج آزمون تجزیه گرما وزنی ۷۱
- شکل ۴-۸. منحنی دما بر حسب مشتق اتلاف ۷۲
- شکل ۴-۹. نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۳
- شکل ۴-۱۰. تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۰۰۰۰ برابر ۷۴
- شکل ۴-۱۱. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی غشا PU2-4A ۷۴
- شکل ۴-۱۲. نتایج انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر از متان در غشا زمینه مختلط پلی‌یورتان PU2-4A ۸۱
- شکل ۴-۱۳. انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر نسبت به متان در غشا زمینه مختلط پلی‌یورتان PU2-5-ZSM ۸۲
- شکل ۴-۱۴. انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر نسبت به متان در غشا زمینه مختلط پلی‌یورتان PU1-4A ۸۳
- شکل ۴-۱۵. انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر نسبت به متان در غشا زمینه مختلط پلی‌یورتان PU1-5-ZSM ۸۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۲-۱. ترکیبات گاز طبیعی ۸
- جدول ۲-۲. مواد برای غشاهای جداسازی گاز ۱۴
- جدول ۲-۳. خواص فیزیکی برخی از گازها ۱۵
- جدول ۲-۴. گروه‌های قطبی مسئول در جاذبه بین مولکولی ۱۸
- جدول ۲-۵. تقسیم‌بندی زئولیت‌ها ۲۹

- جدول ۲-۶. درصد وزنی ترکیبات در قسمت نرم ۳۲
- جدول ۲-۷. پلی سیلوکسان غشاء D دارای وزن مولکولی ۲۸۰۰ می باشد ۳۳
- جدول ۲-۸. ترکیب و خواص فیزیکی پلی یورتان ها ۳۳
- جدول ۲-۹. مقایسه خواص جداسازی گاز غشاهای PU4 ۳۵
- جدول ۲-۱۰. تراوش پذیری گاز در پلی یورتان بر پایه پلی ال های مختلف ۳۶
- جدول ۲-۱۱. مقادیر مختلف اجزاء در نمونه های مورد آزمایش ۳۷
- جدول ۲-۱۲. ترکیب ها و خواص گرمایی پلی یورتان های سنتز شده ۳۸
- جدول ۲-۱۳. ضرایب تراوایی گازها در غشاهای پلی یورتانی متفاوت ۳۸
- جدول ۲-۱۴. مقادیر دمای انتقال شیشه ای و ضریب تراوش پذیری ۴۱
- جدول ۲-۱۵. مقدار نسبت تراوش گازهای هیدروکربنی به نیتروژن ۴۲
- جدول ۲-۱۶. نام و درصد مواد استفاده شده. ۴۳
- جدول ۲-۱۷. جدول مشخصه های مواد. ۴۳
- جدول ۲-۱۸. نتایج تست تراوش پذیری در دمای 22°C و فشار 770 Kpa ۴۴
- جدول ۲-۱۹. نتایج تست تراوش پذیری هیدروکربن ها ۴۵
- جدول ۲-۲۰. میزان تراوش پذیری در گازهای خالص و مخلوط ۴۶
- جدول ۲-۲۱. تراوش پذیری های گازها از بین غشای پلی اتر سولفون و غشاهای پلی اتر سولفون پر شده با زئولیت های 13X ۵۰
- جدول ۳-۱. مشخصات حلال های مورد استفاده ۵۴
- جدول ۳-۲. مشخصات غشاهای نانو کامپوزیت ۵۷
- جدول ۴-۱. مشخصات غشاهای ساخته شده ۶۲
- جدول ۴-۲. فرکانس و شدت جذب گروه های کربونیل ۶۵
- جدول ۴-۳. زاویه و شدت قله های نمونه PU2 در طیف پراکنش پرتو ایکس ۶۸
- جدول ۴-۴. زاویه و شدت قله ها در پراکنش پرتو ایکس با حضور زئولیت ۷۰
- جدول ۴-۵. مشخصات گازهای مورد آزمون ۷۵

- جدول ۴-۶. میزان تراوش گاز پروپان در نمونه‌های خالص ۷۶
- جدول ۴-۷. میزان تراوش گاز اتان در نمونه‌های خالص ۷۶
- جدول ۴-۸. میزان تراوش گاز متان در نمونه‌های خالص ۷۶
- جدول ۴-۹. مقدار انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر به متان ۷۸
- جدول ۴-۱۰. مقدار انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر نسبت به متان در غشا زمینه مختلط پلیورتان 4A-PU2 ۷۹
- جدول ۴-۱۱. انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی سنگین‌تر از متان در غشا زمینه مختلط پلی‌یورتان ZSM-5-PU2 ۸۱
- جدول ۴-۱۲. انتخاب‌گری گازهای هیدروکربنی در غشا زمینه مختلط پلیورتان PU1-زنولیت ۸۳

چکیده

فناوری غشایی یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر به دلیل مصرف انرژی کمتر و اطمینان عملکردی بالاتر و همچنین نیاز به فضا و هزینه اولیه کمتر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و در این میان غشاهای پلیمری بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، یک گروه پلی یورتان با قطعه‌ی نرم شامل پلی تترامیلن گلایکول (PTMG) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول و قطعه‌های سخت متفاوت متشکل از هگزامیلن دی ایزوسیانات (HDI)، ۴۱ بوتان دی‌ال (BDO) و نسبت ۱/۱ از ۴۱ بوتان دی آمین (BDA) / ۴۱ بوتان دی‌ال (BDO) سنتز شدند. نسبت مولی همه پلی‌یورتان‌های سنتز شده از دی ایزوسیانات: زنجیر گسترده: پلی‌ال، ۳:۲:۱ می‌باشد. نمونه‌های پلی یورتان‌ها توسط آزمون‌های TGA، FTIR، SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمون‌های XRD و FTIR نشان داد که بلورینگی و جدایش فازی قطعه نرم و سخت، با افزودن BDA در قطعه سخت، افزایش می‌یابد که ناشی از افزایش اتصالات هیدروژنی گروه‌های کربونیل یورتانی با گروه‌های N-H می‌باشد. آزمون تراوایی غشاهای پلی‌یورتان و زمینه مختلط پلی‌یورتان/ژئولیت به روش جدایش فازی گرمایی تهیه گردید و مورد ارزیابی تراوایی گازهای خالص متان، اتان و پروپان در دما ۳۰ درجه سلسیوس و فشار ثابت ۲ بار قرار گرفتند. نتایج تراوایی نشان می‌دهد که با افزایش گروه دی‌آمینی در ساختار (مقدار BDA در قطعه سخت)، تراوایی و گزینش‌پذیری گازها افزایش می‌یابد. تراوایی متان، اتان و پروپان از ۳/۱۳، ۵/۱۱ و ۷/۶۶ در پلی‌یورتان حاوی نسبت ۱۰۰/۰ از BDO/BDA به ۵۹/۵، ۹/۴۸ و ۱۴/۳۰ بار در پلی‌یورتان حاوی نسبت ۵۰/۵۰ از BDO/BDA (در قطعه سخت) افزایش می‌یابد و در نتیجه گزینش‌پذیری C_2H_6/CH_4 و C_3H_8/CH_4 افزایش می‌یابد. پس از انتخاب پلیمر مناسب، به منظور بهبود خواص جداسازی تاثیر نوع و مقدار ژئولیت بر عملکرد جداسازی گازی، تراوایی غشاهای پلی‌یورتان-ژئولیت 4A و ZSM-5 بررسی شد. اثر نانوذرات بر ساختار و نحوه توزیع آن در پلی یورتان‌ها توسط آزمون‌های FTIR و SEM مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بیانگر توزیع مناسب در بستر پلیمر بود. افزودن ذرات ژئولیت 4A در پلی‌یورتان منجر به افزایش تراوایی گاز متان و کاهش گزینش‌پذیری C_2H_6/CH_4 و C_3H_8/CH_4 در هر دو نمونه پلی‌یورتان شدند. در حالی که ذرات ZSM-5 در دو نمونه پلی-یورتان منجر به افزایش گزینش‌پذیری C_2H_6/CH_4 و C_3H_8/CH_4 شدند. به طوری که با افزایش درصد ژئولیت ZSM-5 از ۵ تا ۲۰ درصد میزان انتخابگری برای C_2H_6/CH_4 از ۱/۸۴ به ۲/۲۱ و برای C_3H_8/CH_4 از ۲/۹۱ به ۳/۶۳۴ در نمونه پلی‌یورتان حاوی BDA/BDO افزایش پیدا کرد.

کلمات کلیدی: غشا، پلی‌یورتان، ژئولیت، هیدروکربن‌ها

فصل اول

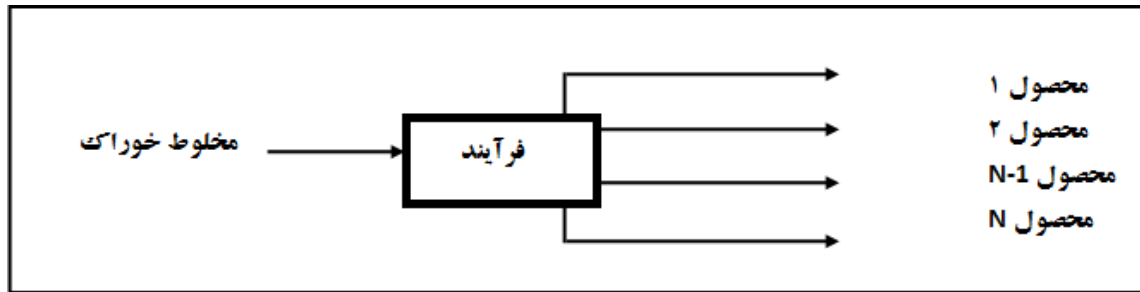
مقدمه

۱-۱-۱ عملیات جداسازی

جداسازی مخلوط‌های شیمیایی به اجزای سازنده آن‌ها به عنوان یک فن برای سال‌های متمادی انجام شده است. قدمت استفاده از آن به تمدن‌های اولیه برمی‌گردد، که این فن‌آوری را برای ۱- استخراج فلزات از کانه‌ها، مواد معطر از گل‌ها، رنگ دانه‌ها از گیاهان ۲- تبخیر آب دریا برای استحصال نمک ۳- پالایش آسفالت سنگی ۴- تقطیر نوشیدنی‌ها تجربه کرده‌اند [۱]. جداسازی شامل غنی‌سازی، تغلیظ، خالص‌سازی، پالایش و تفکیک برای شیمیدان‌ها و مهندسين شیمی حائز اهمیت است. امروزه این عملیات جداسازی برای هر سه فاز (گاز، مایع، جامد) در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی پوشش داده شده‌اند. با دانستن اساس عملیات جداسازی، مهندسين شیمی می‌توانند فرآیندها را به طور موفقیت‌آمیز طراحی نموده و توسعه و هدایت کنند.

۲-۱-۱ مکانیزم جداسازی

اختلاط مواد شیمیایی برای تشکیل یک مخلوط یک فرآیند لحظه‌ای طبیعی است که با افزایش آنتروپی همراه است. فرآیند معکوس، جداسازی مخلوط به اجزاء سازنده آن، یک فرآیند لحظه‌ای نیست. این کار نیاز به صرف انرژی دارد. مخلوطی که باید جدا شود معمولاً به صورت یک فاز همگن است. یک دیاگرام شماتیک از فرآیند کلی جداسازی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: فرآیند عمومی جداسازی [۱].

در یک دسته بندی کلی می توان تکنیک های صنعتی جداسازی را در موارد زیر رسته بندی کرد:

۱. جداسازی توسط ایجاد فاز
۲. جداسازی توسط اضافه کردن فاز
۳. جداسازی توسط مانع
۴. جداسازی توسط عامل جامد
۵. جداسازی توسط میدان نیرو یا گرادیان

روش کمتر معمول ولی با اهمیت روز افزون، استفاده از یک مانع است (عملیات غشایی) که حرکت اجزاء شیمیایی معینی را نسبت به سایر اجزاء محدود یا سرعت می بخشد. سرعت جداسازی توسط تعادل ترمودینامیکی محدود می شود. البته مکانیک سیالات نیز نقش مهمی را ایفا می کند.

۳-۱ جداسازی گاز

امروزه بسیاری از مسائل از جمله مسائل زیست محیطی و محافظت از جو کره زمین در برابر آلوده کننده های گازی، منجر به تلاش فراوانی از سوی پژوهشگران به منظور جداسازی آلاینده های گازی خروجی از واحدهای صنعتی با استفاده از روش های مختلف شده است. فناوری غشایی نیز یکی از این روش ها است که در سال های اخیر به دلیل مصرف انرژی کمتر و اطمینان عملکردی بالاتر از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

مسائلی جدید که در زمینه دستیابی به هوای پاک در اواخر دهه ۸۰ در آلمان و در سال های ۱۹۹۰ در آمریکا مطرح شد، باعث شد تا استانداردهای قوی تری در مورد گازهای خروجی اعمال شود. در ابتدا غشاها فقط جهت تصفیه بخشی از گازهای خروجی استفاده می شد، ولی رشد و توسعه آن بر اساس عملکرد مناسب، قابل اعتماد بودن و بازده اقتصادی خوب، منجر به کاربردهای جدید و وسیع غشا در فرایندهای تولیدی جهت بازیابی اجزای با ارزش و کنترل غلظت گازهای فرآیندی شد. امروزه کاربردهای وسیع غشا، آن را به عنوان

یک رقیب جدی برای فرایندهای قدیمی همچون جذب توسط مایع، جذب سطحی و یا چگالش مطرح کرده است [۲].

از جمله فعالیت‌های انجام شده در زمینه گازهای هیدروکربنی می‌توان به کاربردهای غشا در زمینه جداسازی بخارهای هیدروکربنی از هیدروژن در پالایشگاه‌ها، کنترل نقطه شبنم هیدروکربن‌ها در گاز طبیعی و همچنین کنترل عدد متان سوخت‌های گازی مورد استفاده توربین‌های گازی اشاره داشت. همچنین جداسازی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن از گاز طبیعی دیگر زمینه موفق استفاده از غشا است. امروزه تمرکز بیشتر سازندگان غشا به استفاده از این فناوری در فرآیندهای تولید است.

۴-۱ تعریف غشا

غشا^۱ مانع نازک و نیمه تراوایی است که بین دو فاز (مخلوطی از اجزاء) قرار می‌گیرد و گونه‌ها را به واسطه تفاوت در نیروی محرکه (اختلاف پتانسیل شیمیایی) آن‌ها، از یکدیگر جدا می‌کند. در واقع غشا مانع جداکننده‌ای است که نرخ تراوش اجزای شیمیایی مجاور خود را تعدیل می‌کند. در یک فرایند غشایی عموماً دو فاز وجود دارد که به وسیله فاز سوم (غشا) به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شده‌اند. فازها از مخلوطی از اجزا تشکیل شده‌اند که یکی از اجزای موجود در مخلوط بیش از سایرین انتقال می‌یابد به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جز و دیگری فقیر از آن می‌گردد.

از مشخصه‌های عملکردی یک غشا، تراوایی^۲ و گزینش پذیری^۳ آن است. می‌توان گفت غشای مناسب که قابلیت تجاری شدن داشته باشد باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

۱. گزینش پذیری خوب
۲. تراوش پذیری بالا
۳. استحکام مکانیکی مناسب
۴. پایداری حرارتی و شیمیایی

غشاها از مواد مختلفی مانند پلیمری، فلزی و سرامیکی ساخته می‌شود [۲].

آنچه که باعث شده صنعتگران و پژوهشگران را به استفاده از غشا برای عملیات جداسازی گاز ترقیب کند مزایایی از قبیل هزینه سرمایه‌گذاری پایین، اشغال فضای کم و دارا بودن وزن مناسب، سادگی نصب و انعطاف پذیری بالا، حداقل آسیب به محیط زیست، سادگی عملیات و موارد دیگر می‌باشد. صرف نظر از مزایای قابل توجهی که کاربرد این فناوری نسبت به سایر روش‌های جداسازی دارد، فرآیندهای غشایی

¹ Membrane

² Permeability

³ Selectivity

عمدتاً با مشکلاتی نیز مواجه هستند که این امر کاربرد صنعتی آنها را در برخی موارد محدود می‌کند. عمده‌ترین محدودیت‌های این فرآیندها عبارتند از [۳]:

(۱) نیاز به مصرف بالای انرژی برای رسیدن به خلوص خیلی بالا مورد نیاز در برخی از موارد

(۲) کاهش میزان جداسازی گازهای هم‌اندازه به علت ناچیز بودن تراوش پذیری آنها

۱-۵ انتخاب پلیمر مناسب

انواع مختلفی از غشاها در فرآیندهای جداسازی گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند که از جمله‌ی آنها می‌توان به غشاهای زئولیتی، غربال‌های مولکولی کربنی، غشاهای پلیمری و غیره را نام برد. در طول سه دهه‌ی اخیر با پیشرفت در تکنولوژی غشایی، گرایش به استفاده از غشاهای پلیمری در جداسازی گازها افزایش یافته است، به طوری که بیش از ۵۰۰۰ واحد جداسازی نیتروژن از هوا، ۵۰۰ واحد جداسازی هیدروژن و ۲۰۰ واحد شیرین سازی گاز طبیعی با استفاده از غشاهای پلیمری تا سال ۲۰۰۰ نصب و راه اندازی شده است [۴].

فرآیند پذیری یکی دیگر از عوامل بسیار مهم در انتخاب پلیمر جهت ساخت غشاهای جداسازی گاز می‌باشد، زیرا امکان تشکیل یک لایه بسیار نازک جهت حصول به دبی گاز عبوری بالا ضروری است. به منظور تشکیل یک لایه بسیار نازک، حلالیت قابل قبول پلیمر در داخل حلال انتخابی لازم است [۳].

پلیمرهایی که در جداسازی گازها به عنوان غشاهای چگال^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرند را می‌توان به دو دسته لاستیکی و حالت شیشه‌ای طبقه‌بندی کرد. پلیمرها بر اساس ساختار به دو دسته آمرف و کریستالی تقسیم بندی می‌شوند. اگر دمای یک پلیمر شیشه‌ای افزایش یابد به نقطه‌ای می‌رسد که به آن دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)^۲ می‌گویند، که در آن نقطه پلیمر حالت لاستیکی پیدا می‌کند. اگر دمای یک پلیمر کریستالی افزایش یابد به نقطه‌ای به نام دمای ذوب (T_m)^۳ می‌رسد که پلیمر ذوب می‌شود. اغلب پلیمرها دارای هر دو ناحیه آمرف و کریستالی می‌باشند که درجه‌ای از ۹۰-۵ درصد به بعضی از پلیمرها این امکان را می‌دهد که هر دو نقطه T_m و T_g را داشته باشند. کاربرد غشاهای پلیمری معمولاً به دماهای زیر 200°C و جداسازی مخلوط‌هایی که از نظر شیمیایی خنثی می‌باشند محدود می‌شوند. در مواردی که امکان استفاده از غشاهای پلیمری نباشد از غشاهای معدنی استفاده می‌شود که باعث ایجاد محدودیت در انتخاب پذیری می‌شود.

برای استفاده تجاری از غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی، پلیمرهایی بیشتر مورد توجه می‌باشند که دارای تراوایی و گزینش پذیری بالایی برای ماده مورد نظر جهت جداسازی باشند. علاوه بر این، یک

¹ Dense Membrane

² Glass Temperature Transition

³ Melting Temperature

ماده غشایی باید از دوام، مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی و مکانیکی خوب در برابر شرایط عملیاتی برخوردار باشند و بتواند خواص جداسازی خود را در محیط و شرایط سخت و پیچیده حفظ کند و همچنین از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. در غیاب برهمکنش خاص بین پلیمر و گونه تراوش کننده، حلالیت اجزا در پلیمر با استفاده از ماهیت شیمیایی آن‌ها مشخص می‌شود و به میعان پذیری آن جزء بستگی دارد که با نقطه جوش (T_b)، دمای بحرانی (T_{cr}) و ثابت لنارد جونز^۱ (ϵ/k) بیان می‌شود. در هیدروکربن‌ها افزایش میعان پذیری به موازات افزایش در اندازه مولکول صورت می‌گیرد و ارتباطی به نوع پلیمر ندارد. نفوذ اجزا در پلیمر بستگی به خواصی مانند شکل و اندازه اجزای نفوذ کننده و همین طور ساختار پلیمر و میزان سختی آن دارد. استفاده از غشاها برای جداسازی و بازیابی بخارات آلی از جریان‌های گاز خروجی و گاز فرآیندی از یک کاربرد بیگانه تا حد یک تکنولوژی قابل قبول و جا افتاده گسترش یافته است. در پایان دهه هشتاد و اوایل دهه نود اولین کاربرد برای بازیابی بخارات بنزین یا حلال در یک مقیاس صنعتی طراحی و اجرا شدند. امروزه رایج‌ترین و متداول‌ترین غشاهایی که برای عملیات جداسازی گاز استفاده می‌شوند، غشاهای فیلم نازک چگال پلیمری می‌باشند. عمومی‌ترین نوع غشاء استفاده شده در کاربردهای صنعتی یک غشاء ورقه‌ای مسطح است که به شکل مدول‌های پیچشی^۲ تبدیل شده است یا پوشش‌های غشایی هستند که به داخل مدول‌های غشایی دیگر با نام‌های تجاری از قبیل GKSSGS قرار داده می‌شوند [۵].

تا کنون برای جداسازی هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان در زمینه فن‌آوری غشایی با استفاده از غشاهای شیشه‌ای، ایمیدی، آمید ایمیدی، سیلیکاتی و غیره تحقیقاتی انجام شده است، که نتایج تحقیقات نشان می‌دهد (بدون در نظر گرفتن تاثیر تغییرات شرایط عملیاتی فرآیند مانند دما و فشار) افزایش خواص رابری پلیمرها باعث افزایش تراوش پذیری آن‌ها نسبت به گازهای میعان پذیر می‌شود. در انتقال از میان پلیمرهای لاستیکی که دمای انتقال شیشه آن‌ها پایین‌تر از دمای عملکرد آن‌هاست، انحلال پذیری کنترل کننده خصوصیات انتقال می‌باشد. هر چه اندازه مولکول بزرگ‌تر باشد قابلیت عبور آن از یک غشا لاستیکی بیشتر است. پلیمرهای شیشه‌ای در مقایسه با پلیمرهای لاستیکی گزینش پذیری نفوذی بیشتری دارند که به علت محدودیت تحرک سگمنت‌های مولکولی این مواد می‌باشد و همچنین دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای شیشه‌ای بالاتر از دمای عملکرد آن‌هاست. به عبارت دیگر می‌توان گفت غشاهای لاستیکی گزینش پذیری حلالیتی^۳ و غشاهای شیشه‌ای گزینش پذیری اندازه‌ای^۴ دارند [۲]. با افزایش اندازه مولکولی جزء عبوری، میزان تراوش آن از غشا لاستیکی افزایش و از غشا شیشه‌ای کاهش پیدا می‌کند.

¹ Lennard Jones

² Spiral

³ Solubility Selective

⁴ Size selective